

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-5887

(P2002-5887A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 1 N 27/447		B 0 1 J 19/24	Z 2 G 0 4 2
B 0 1 J 19/24		B 8 2 B 3/00	4 F 0 0 6
B 8 2 B 3/00		C 0 8 F 2/46	4 G 0 7 5
C 0 8 F 2/46		20/10	4 J 0 1 1
20/10		22/40	4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-191169(P2000-191169)

(22)出願日 平成12年6月26日(2000.6.26)

(71)出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72)発明者 穴澤 孝典

千葉県佐倉市大崎台4-35-4

(72)発明者 寺前 敦司

千葉県佐倉市大崎台1-20-10-204

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水性接液部を有する微小ケミカルデバイスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い親水性を示し、生体物質などの吸着が少ない接液部を有し、且つ耐水性が低下しない微小ケミカルデバイス、及びその効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】 光硬化性樹脂組成物を基材に塗工し、樹脂欠損部となすべき部分以外にエネルギー線を照射し樹脂組成物を硬化させた後、未照射部分の未硬化樹脂組成物を除去して、樹脂組成物の欠損部として凹部を形成させ、次いで該凹部側面に光架橋重合性化合物と共重合可能な親水性化合物を含有する親水性層形成材料を接触させて、凹部側面に活性光線を照射し、凹部側面の表面に親水性化合物を化学的に結合させる、親水性層形成材料が凹部側面を含む光硬化性樹脂組成物硬化塗膜との接触界面以外に光重合反応を起こさないことを特徴とする、親水性接液部を有する微小ケミカルデバイスの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 光架橋重合性化合物(a)を含む光硬化性樹脂組成物(I)を基材に塗工する、未硬化塗膜の形成工程、(2) 樹脂欠損部となすべき部分以外にエネルギー線を照射し照射部分の光硬化性樹脂組成物

(I)を硬化させる、硬化塗膜作成工程、(3) 未硬化の光硬化性樹脂組成物(I)を除去して、塗工物の表面に光硬化性樹脂組成物(I)硬化塗膜の欠損部として凹部を形成する工程、(4) 凹部側面に光架橋重合性化合物(a)と共重合可能な親水性化合物(c)を含有する親水性層形成材料(II)を接触させ、(5) 接触下に凹部側面に活性光線を照射して、凹部側面の表面に親水性化合物(c)を化学的に結合させる工程とを含み、親水性層形成材料(II)が凹部側面を含む光硬化性樹脂組成物(I)硬化塗膜との接触界面以外に実質的に光重合反応を起こさないことを特徴とする親水性接液部を有する微小ケミカルデバイスの製造方法。

【請求項2】 光架橋重合性化合物(a)が、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基又はマレイミド基を含有する化合物である請求項1に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法。

【請求項3】 光架橋重合性化合物(a)が疎水性化合物であり、且つ、光硬化性樹脂組成物(I)が、光架橋重合性化合物(a)と共重合可能な両親媒性の重合性化合物(b)とを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法。

【請求項4】 光架橋重合性化合物(a)1重量部に対して、重合性化合物(b)が0.1〜5重量部であることを特徴とする請求項3に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法。

【請求項5】 親水性化合物(c)が1分子中に1個の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する水溶性化合物である請求項1〜4のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスの製造方法。

【請求項6】 親水性化合物(c)が、(メタ)アクリロイル基含有化合物である請求項1〜4のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微小なケミカルデバイス、即ち、部材に微小な流路、反応槽、電気泳動カラム、膜分離機構などの構造が形成された、化学、生化学、物理化学用などの微小反応デバイス(マイクロ・リアクター)や、集積型DNA分析デバイス、微小電気泳動デバイス、微小クロマトグラフィーデバイス等の微小分析デバイスとして有用な微小ケミカルデバイスの製造方法に関する。

【0002】更に詳しくは、基材表面に親水性接液性の流路や貯液槽として使用される凹構造を有する微小ケミカルデバイス、また表面に凹構造を有する微小ケミカル

デバイスにカバーを密着固定することにより形成された空洞状の構造、例えばキャピラリー状の親水性接液性の流路を有する微小ケミカルデバイスの製法に関する。

## 【0003】

【従来の技術】本発明者らによる 特開平12-46797号公報には、疎水性のエネルギー線硬化性組成物を基材に塗工し、エネルギー線をパターニング照射することによって、溝となる部分以外のエネルギー線硬化性樹脂を硬化させ、次いで未照射部の未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂を除去することにより基材表面に溝が形成された微小ケミカルデバイスを製造する方法が開示されている。

【0004】しかしながら、該公報に記載の方法で作製した微小ケミカルデバイスは、蛋白質などの生体化学物質がガラスやシリコンなどに比べて吸着し易く、極微量或いは極希薄濃度の試料を取り扱う場合には、吸着により試料の一部又は全部が失われがちである。

【0005】一方、プラスチックの表面を親水化することにより生体化学物質の吸着を抑制できることが知られており、一般的なプラスチックの親水化方法として、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの物理的表面処理；スルホン化などの化学的表面処理；界面活性剤や親水性物質の練り込み法；成形材料として親水基を有するポリマーの使用；親水性ポリマーによるコーティング等が通常行われている。

【0006】また本発明者らによる特開平10-53658号公報には、エネルギー線硬化性樹脂の表面に親水性の重合性化合物をグラフトさせ、表面を親水化する方法が記載されている。該公報に記載の表面グラフト法は生体化学物質の吸着を十分に抑制できる高い親水化が可能であるが、光重合性樹脂を塗布しその表面に親水性化合物を結合させる方法であるため、微小ケミカルデバイスの接液部となる微小な凹部の側面(例えば、塗膜の欠損部として凹部が形成された微小ケミカルデバイスの塗膜の断面)のような微細な面に該方法を適用することは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高い親水性を示し、生体物質などの吸着が少ない接液部を有し、且つ耐水性が低下しない微小ケミカルデバイス、及びその効率的な製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、基材に光硬化性樹脂組成物を塗工してパターニング露光した後、非露光部分の未硬化樹脂を除去して形成した凹部側面の表面には、塗膜が硬化しているにもかかわらず、化学的結合が可能な官能基が残存していること、そして、ここに親水性化合物を光硬化により結合させることが可能であるこ

とを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は(1)(1)光架橋重合性化合物(a)を含む光硬化性樹脂組成物(I)を基材に塗工する、未硬化塗膜の形成工程と、(2)樹脂欠損部となすべき部分以外にエネルギー線を照射し照射部分の光硬化性樹脂組成物(I)を硬化させる、硬化塗膜作成工程と、(3)未硬化の光硬化性樹脂組成物(I)を除去して、塗工物表面に光硬化性樹脂組成物(I)硬化塗膜の欠損部として凹部を形成する工程と、(4)凹部側面に光架橋重合性化合物(a)と共重合可能な親水性化合物(c)を含有する親水性層形成材料(II)を接触させ、(5)接触下に凹部側面に活性光線を照射して、凹部側面の表面に親水性化合物(c)を化学的に結合させる工程とを含む、親水性層形成材料(II)が凹部側面含む光硬化性樹脂組成物(I)硬化塗膜との接触界面以外に実質的に光重合反応を起こさないことを特徴とする親水性接液部を有する微小ケミカルデバイスの製造方法と、

【0010】(2)光架橋重合性化合物(a)が、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基又はマレイミド基を含有する化合物である(1)に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法と、

【0011】(3)光架橋重合性化合物(a)が疎水性化合物であり、且つ、光硬化性樹脂組成物(I)が、光架橋重合性化合物(a)と共重合可能な両親媒性の重合性化合物(b)とを含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法と、

【0012】(4)光架橋重合性化合物(a)1重量部に対して、重合性化合物(b)が0.1~5重量部であることを特徴とする(3)に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法と、

【0013】(5)親水性化合物(c)が1分子中に1個の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する水溶性化合物である(1)~(4)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスの製造方法と、及び、

【0014】(6)親水性化合物(c)が、(メタ)アクリロイル基含有化合物である(1)~(4)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスの製造方法とを含むものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、第1工程として、光架橋重合性化合物(a)を含有する光硬化性樹脂組成物(I)を基材に塗工して未硬化の塗膜を形成する。基材の形状は特に限定されず、用途目的に応じた形状を採りうる。

【0016】例えば、フィルム状(シート状、リボン状を含む)、板状、塗膜状、スチック状、管状、円筒状、その他、複雑な形状の成型物などであり得るが、成形しやすさの面から、フィルム状又は塗膜状であることが好ましい。また、複数の微小ケミカルデバイスを1つの基材上に形成した後、切断して複数のデバイスとすること

もできる。

【0017】基材の素材としては、ポリマー、ガラス、石英、セラミック、金属シリコンなど任意の物が使用できるが、成型性が良く生産性を高くできることから、ポリマーであることが好ましい。基材に使用できるポリマーとしては、熱可塑性ポリマーであっても熱硬化性ポリマーであっても良く、例えば、ポリスチレン、ポリスチレン/マレイン酸共重合体、ポリスチレン/アクリロニトリル共重合体の如きスチレン系ポリマー；

10 【0018】ポリスルホン、ポリエーテルスルホンの如きポリスルホン系ポリマー；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルの如き(メタ)アクリル系ポリマー；ポリマレイミド系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル、塩化ビニリデンの如き塩素含有ポリマー；酢酸セルロース、メチルセルロースの如きセルロース系ポリマー；ポリウレタン系ポリマー；ポリアミド系ポリマー；

20 【0019】ポリイミド系ポリマー；ポリ-2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイドの如きポリエーテル系又はポリチオエーテル系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトンの如きポリエーテルケトン系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート等の如きポリエステル系ポリマー；エポキシ樹脂；ウレア樹脂；フェノール樹脂などが挙げられる。

30 【0020】これらの中でも、接着性が良好な点などから、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリエステル系ポリマーが好ましい。勿論、基材に使用するポリマーは共重合体であっても良い。また、基材は、ポリマーブレンドやポリマーアロイで構成されていても良いし、積層体その他の複合体であっても良い。

【0021】光硬化性樹脂組成物(I)に含有される、活性光線により架橋重合する光架橋重合性化合物(a)は、有機、無機を問わず、光重合開始剤の存在下又は非存在下で、反応活性な光線、例えば紫外線、可視光線等の照射により架橋重合するものであればよく、ラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性等、任意のものであってよいが、該化合物が架橋重合性化合物でなく、鎖状重合体を与える化合物であると、高い親水性を示し且つ安定な親水性表面を形成することが困難となる。

40 【0022】そのような光架橋重合性化合物(a)としては、1分子中に2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合を有するものが好ましく、例えば、分子内にビニル基、ビニリデン基、アクリロイル基、メタクリロイル基[以下、アクリロイル基とメタクリロイル基を併せて(メタ)アクリロイル基と称する。(メタ)アクリル、(メタ)アクリレート等についても同様である。]、マレイ

ミド基などを有する化合物が挙げられるが、中でも光重合速度が速いことから、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0023】本発明の製造方法で好ましく使用できる光架橋重合性化合物(a)としては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル)プロパン、

【0024】2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル)プロパン、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]ヒドロキシエチルイソシアヌレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレートトリレンジイソシアネート、アジピン酸ジビニル、N-メチレンビスアクリルアミドの如き2官能モノマー；

【0025】トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアネート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレートの如き3官能モノマー；

【0026】ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートの如き4官能モノマー；ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレートの如き5官能モノマー；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの如き6官能モノマー；2-イソシアネートエチルメタクリレートの如き複数種の重合性官能基を有するモノマーが挙げられる。

【0027】また、光架橋重合性化合物(a)としては、分子量500~50,000のオリゴマー(プレポリマーともいう)も好ましい。そのようなオリゴマーとしては、例えば、ビスフェノールA-ジエポキシ(メタ)アクリル酸付加物の如きエポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、分子末端に(メタ)アクリル基を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0028】光架橋重合性化合物(a)として、光重合開始剤機能を有するマレイミド系のモノマーやオリゴマーを用いることもできる。マレイミド系のモノマーとしては、例えば、4,4'-メチレンビス(N-フェニル

マレイミド)、2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)マレイミド、1,2-ビスマレイミドエタン、1,6-ビスマレイミドヘキサン、トリエチレングリコールビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、

【0029】m-トリレンジマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンジマレイミド、N,N'-ジフェニルメタンジマレイミド、N,N'-ジフェニルエーテルジマレイミド、N,N'-ジフェニルスルホンジマレイミド、1,4-ビス(マレイミドエチル)-1,4-ジアゾニアビシクロ-[2,2,2]オクタンジクロリド、4,4'-イソプロピリデンジフェニル=ジシアナート・N,N'-(メチレンジ-p-フェニレン)ジマレイミドの如き2官能マレイミド；N-(9-アクリジニル)マレイミドの如きマレイミド基とマレイミド基以外の重合性官能基とを有するマレイミド等が挙げられる。

【0030】更にマレイミド系オリゴマーとしては、ポリテトラメチレングリコールマレイミドカプリエート、ポリテトラメチレングリコールマレイミドアセテートの如きポリテトラメチレングリコールマレイミドアルキレートなどが挙げられる。これらの光架橋重合性化合物(a)は、単独で用いることも、2種以上の化合物を混合して用いることも出来る。また、モノマー同士、オリゴマー同士、モノマーとオリゴマーとを混合して用いることもできる。

【0031】光硬化性樹脂組成物(I)は、光架橋重合性化合物(a)を必須成分として含有する樹脂組成物である。光硬化性樹脂組成物(I)は、活性光線の照射により硬化し、光硬化性樹脂組成物(I)の硬化物[以下、「光硬化性樹脂組成物(I)硬化物」と称する場合もある]を与える。

【0032】光硬化性樹脂組成物(I)は光重合開始剤を含有することが好ましく、用いる光重合開始剤は、本発明の第5工程で使用する光(活性光線)に対して活性であり、光硬化性樹脂組成物(I)を硬化させることが可能なものであれば特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤であって良い。

【0033】そのような光重合開始剤としては、例えば、p-tert-ブチルトリクロアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、

【0034】2-イソプロピルチオキサントンの如きケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエ

ーテルの如きベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の如きベンジルケタール類；N-アジドスルフォニルフェニルマレイミドなどのアジドなどが挙げられる。

【0035】また、光重合開始剤としてマレイミド系化合物などの、それ自身が重合性の光重合開始剤をも挙げることができる。重合性の光重合開始剤は、例えば、光架橋重合性化合物(a)として使用できる化合物として例示した多官能マレイミドの如き多官能モノマーの他に単官能マレイミド系モノマーであっても良い。

【0036】光硬化性樹脂組成物(I)に添加する光重合開始剤の量は、非重合性光重合開始剤の場合、0.005~20重量%の範囲が好ましく、0.05~5重量%の範囲が特に好ましい。

【0037】光硬化性樹脂組成物(I)には、粘度の調節、親水性/疎水性の調節などの目的で、必要に応じて、光架橋重合性化合物(a)と共重合可能な単官能の重合性化合物やその他の成分を含有させることもできる。その他の成分としては、例えば、重合禁止剤、重合遅延剤、連鎖移動剤、増粘剤、改質剤、着色剤などが挙げられる。

【0038】光硬化性樹脂組成物(I)が含有することの出来る単官能の重合性化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、

【0039】グリセロールアクリレートメタクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレノキサイド変成フタル酸アクリレート、w-カルボキシアプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリル酸ダイマー、2-アクリロイソオキシプロピルヘキサヒドロハイドロジェンフタレート、フッ素置換アルキル(メタ)アクリレート、

【0040】塩素置換アルキル(メタ)アクリレート、スルホン酸ソーダエトキシ(メタ)アクリレート、スルホン酸-2-メチルプロパン-2-アクリルアミド、燐酸エステル基を有する(メタ)アクリレート、スルホン酸エステル基を有する(メタ)アクリレート、シラノ基を有する(メタ)アクリレート、((ジ)アルキル)アミノ基を有する(メタ)アクリレート、4級((ジ)アルキル)アンモニウム基を有する(メタ)アクリレー

ト、(N-アルキル)アクリルアミド、(N,N-ジアルキル)アクリルアミド、アクロロイルモリホリン等の(メタ)アクリル系モノマー、

【0041】また例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミドの如きN-アルキルマレイミド；N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-脂環族マレイミド；N-ベンジルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-(アルキルフェニル)マレイミド、N-ジアルコキシフェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、

【0042】2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミドの如きN-(置換又は非置換フェニル)マレイミド；N-ベンジル-2,3-ジクロロマレイミド、N-(4'-フルオロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミドの如きハロゲン基を有するマレイミド；N-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニル)マレイミドの如きカルボキシ基を有するマレイミド；

【0043】N-メトキシフェニルマレイミドの如きアルコキシ基を有するマレイミド；N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]マレイミドの如きアミノ基を有するマレイミド；N-(1-ビレニル)マレイミドの如き多環芳香族基を有するマレイミド；N-(ジメチルアミノ-4-メチル-3-クマリニル)マレイミド、N-(4-アニリノ-1-ナフチル)マレイミドの如き複素環基を有するマレイミド等のマレイミド系モノマーを挙げることができる。

【0044】光硬化性樹脂組成物(I)は、それを構成する光架橋重合性化合物(a)が疎水性化合物であり、且つ、光架橋重合性化合物(a)と共重合可能な両親媒性の重合性化合物(b)を含有することも好ましい。ここで、光架橋重合性化合物(a)が疎水性化合物であるとは、光架橋重合性化合物(a)の単独重合体が、水との接触角が60度以上、好ましくは70度以上、さらに好ましくは80度以上を示すものであることを言う。

【0045】水との接触角が小さいものであると、高い親水性と耐水性の両者を満足することが困難である。水との接触角の上限は特に限定する必要はないが、得られる成形物の親水性を減じないためには100度以下であることが好ましい。光架橋重合性化合物(a)として上に例示した大部分の化合物は、疎水性の光架橋重合性化合物(a)に該当する。

【0046】両親媒性の重合性化合物(b)は、両親媒性の化合物であって、本発明で用いる光架橋重合性化合物(a)と活性光線によって共重合可能な重合性官能基を有する化合物である。重合性化合物(b)は、その単独重合体が架橋重合体となるものである必要はないが、架橋重合体となる化合物であってもよい。

【0047】光架橋重合性化合物(a)が1分子中に2個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物である場合には、重合性化合物(b)は、1分子中に1個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物であることが好ましく、(メタ)アクリロイル基を有する化合物であることが更に好ましい。

【0048】両親媒性の化合物とは、分子中に親水基と疎水基を有し、水と疎水性溶媒の両者とそれぞれ相溶する化合物を言う。この場合の相溶とは、マクロ相分離しないことを言い、ミセルを形成して安定的に分散している状態も含む。

【0049】重合性化合物(b)は、0℃において、水に対する溶解度が0.5重量%以上、且つ、25℃のシクロヘキサン：トルエン=5：1(重量比)混合溶媒に対する溶解度が2.5重量%以上であることが好ましい。0.5重量%の化合物は溶媒に溶解しないものの、該化合物中にごく僅かの溶媒が溶解可能であるものは含まない。水に対する溶解度、あるいはシクロヘキサン：トルエン=5：1(重量比)混合溶媒に対する溶解度の少なくとも一方がこれらの値より低い化合物を使用すると、高い表面親水性と耐水性の両者を満足することが困難となる。

【0050】重合性化合物(b)は、ノニオン性の両親媒性化合物である場合には親水性と疎水性のバランスが、グリフィンのエイチ・エル・ビー(HLB)値にして11~16の範囲にあるものが好ましく、11~15の範囲にあるものがさらに好ましい。この範囲外では、高い親水性と耐水性に優れた成形物を得ることが困難である。グリフィンのエイチ・エル・ビー(HLB)値とは、ノニオン性の両親媒性化合物に適用される概念であり、重合性化合物の親水性部分の分子量を全体の分子量で割って得られる値に20を乗じた値のことを指す。

【0051】重合性化合物(b)が有する親水基は任意であり、例えば、アミノ基、アンモニウム基、フォスフォニウム基の如きカチオン基；スルホン基、リン酸基、カルボニル基の如きアニオン基；水酸基、ポリエチレングリコール基、アミド基などのノニオン基；アミノ酸基の如き両性イオン基であってよい。重合性化合物(b)は、親水基として、繰返し数6~20のポリエチレングリコール鎖を有する化合物であることが好ましい。

【0052】重合性化合物(b)の疎水基としては、例えば、アルキル基、アルキレン基、アルキルフェニル基、長鎖アルコキシ基、フッ素置換アルキル基、シロキサン基等が挙げられる。重合性化合物(b)は、疎水基として炭素原子数6~20のアルキル基又はアルキレン基を有する化合物であることが好ましい。炭素原子数6~20のアルキル基又はアルキレン基は、アルキルフェニル基やアルコキシ基などの形であってもよい。

【0053】重合性化合物(b)は、親水基として、繰返し数6~20のポリエチレングリコール鎖を有し、

疎水基として炭素原子数6~20のアルキル基又はアルキレン基を有する化合物であることが好ましい。本発明に好ましく使用できる重合性化合物(b)、中でも1分子中に1個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する両親媒性の重合性化合物としては、一般式(1)で表わされる化合物を挙げることができる。

一般式(1)

【0054】

【化1】 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COO}(\text{R}^2\text{O})_n-\phi-\text{R}^3$

【0055】(式中、 $\text{R}^1$ は水素、ハロゲン又は低級アルキル基を表わし、 $\text{R}^2$ は炭素原子数1~3のアルキレン基を表わし、 $n$ は6~20の整数、 $\phi$ はフェニレン基を表わし、 $\text{R}^3$ は炭素原子数6~12のアルキル基を表す。)

【0056】 $\text{R}^3$ は、炭素原子数6~12のアルキル基で、具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、又はドデシル基であり、好ましくはノニル基又はドデシル基である。一般式(1)において、 $\text{R}^2$ の炭素原子数や $n$ の値がこの範囲外であると、高い表面親水性と耐水性の両者を満足することが困難となる。

【0057】また、 $n$ 数が大きいほど、 $\text{R}^3$ の炭素原子数も大きいことが好ましい。 $n$ 数と $\text{R}^3$ の炭素原子数の関係は、グリフィンのエイチ・エル・ビー(HLB)値にして11~16の範囲にあることが好ましく、11~15の範囲にあることが特に好ましい。これらの中でも、重合性化合物(b)として、ノニルフェノキシポリエチレングリコール( $n=8\sim 17$ )(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール( $n=8\sim 17$ )(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0058】光硬化性樹脂組成物(I)中の光架橋重合性化合物(a)と重合性化合物(b)の好ましい割合は、光架橋重合性化合物(a)及び重合性化合物(b)の種類や組み合わせによって異なるが、光架橋重合性化合物(a)1重量部に対して、重合性化合物(b)が0.1~5重量部であることが好ましく、0.5~3重量部であることが更に好ましい。

【0059】光架橋重合性化合物(a)に対する重合性化合物(b)の割合が0.1重量部未満であると、生化学物質の吸着を十分に抑制できる程度に接触角の小さい親水性表面を形成する条件が狭くなる。また重合性化合物(b)の割合が光架橋重合性化合物(a)1重量部に対して、5重量部を越えると、水に対して膨潤性となりがちであり、光硬化性組成物(I)硬化物が耐水性に劣るものとなり易く好ましくない。

【0060】光硬化性組成物(I)が含有することができ、重合遅延剤や重合禁止剤としては、 $\alpha$ -ビニルスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどのエネルギー線硬化性化合物としては重合速度の低いビニル系モノマー；tert-ブチルフェノールなど

のヒンダントフェノール類などが挙げられる。本発明の第2工程におけるパターンニング精度を向上させるためには、重合遅延剤及び／又は重合禁止剤と光重合開始剤を併用することが好ましい。

【0061】光硬化性樹脂組成物(I)を基材に塗工し賦形する方法は特に制限はない。例えば、コーター、スプレー、浸漬等による塗工；ノズルからの押し出し；注型；スクリーン印刷、インクジェット式などの印刷；アプリケーションによるパターンニング、などの方法が挙げられる。

【0062】また、光硬化性樹脂組成物(I)を特に薄く塗工する場合には、光硬化性樹脂組成物(I)に溶剤を含有させて塗工した後、該溶剤を揮発させる方法を採用することもできる。塗工厚みは本発明により製造される微小メカニカルデバイスの凹部の厚みとすることが出来る。但し、光硬化性組成物(I)は硬化により通常収縮するため、その分を考慮することが好ましい。

【0063】塗工厚みは任意であるが、 $1\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ が更に好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満であると製造が困難となり、また $5\text{mm}$ を越えると本発明の効果が減じる。塗膜の厚みは、硬化時の収縮などにより若干変化するが、概ね、凹部の高さとなる。塗工部位は任意であり、基材の全面であっても、部分的であってもよい。

【0064】本発明の製造方法は、第2工程として、塗膜の欠損部と成すべき部分以外の部分にエネルギー線を照射して、照射部の光硬化性樹脂組成物(I)を硬化させて硬化塗膜とし、非照射部分は未硬化部分として残す(この操作を「露光」と称する場合もある)。

【0065】ここで言う硬化とは、光硬化性樹脂組成物(I)が非流動性となり、未硬化部分の光硬化性樹脂組成物(I)を選択的に除去出来る程度以上に硬化させることをいい、必ずしも完全硬化を意味するものではない。完全硬化であっても本発明の効果が損なわれることはないが、非照射部分が微細である場合には、この部分のつぶれを防止するため、照射部がやや不完全硬化となる程度に露光することが好ましい。

【0066】基材に直角な方向から見た非照射部分の形状は任意であり、例えば、液体流路、電気泳動カラム、クロマトカラムなどとして使用することの出来る、直線、分岐、橋型、曲線、渦巻き、ジグザグ、その他の線状や分岐した線状；貯液槽や反応槽などとして使用することの出来る円形や矩形などの形状；バルブ機構や膜分離機構などの機構の一部となる構造、これらの連結された形状、等であり得る。

【0067】第2工程で使用するエネルギー線は、光硬化性樹脂組成物(I)を硬化させることが可能なものなら任意のものが使用可能であり、例えば、紫外線、可視光線、赤外線、レーザー光線、放射光の如き光線；エッ

クス線、ガンマ線、放射光の如き電離放射線；電子線、イオンビーム、ベータ線、重粒子線の如き粒子線が挙げられるが、取り扱い性や硬化速度の面から光線が好ましく、紫外線が特に好ましい。

【0068】第2工程で使用するエネルギー線は、本発明の第5工程で使用する活性光線と同じのものであっても異なるものであっても良い。エネルギー線を照射する方法は任意であり、例えば、非照射部分をマスキングして照射する、あるいはレーザーなどのエネルギー線のビームを走査する手法が利用できる。

【0069】本発明の製造方法は、第3工程として、非照射部分の未硬化光硬化性樹脂組成物(I)を除去し、硬化塗膜に於ける光硬化性樹脂組成物(I)硬化物の欠損部として凹部を形成する。未硬化の光硬化性樹脂組成物(I)の除去方法は任意であり、例えば、圧縮空気などによる吹き飛ばし、ろ紙などによる吸収、水などの非溶剤の液体流による洗い流し、溶剤洗浄、揮発、分解などの方法が利用できる。

【0070】これらの中で、非溶剤の液体流による洗い流し又は溶剤洗浄が好ましい。未硬化の光硬化性樹脂組成物(I)の除去によって形成される樹脂欠損部の形状・寸法は、光硬化性樹脂組成物(I)の未硬化部の形状・寸法と概ね同じであるが、全く一致するわけではない。

【0071】第4工程では、硬化塗膜の断面が表れた凹部側面に、親水性化合物(c)を含有する親水性層形成材料(II)を接触させる。ここで、本発明の親水性化合物(c)は、分子内に親水性基を有し、架橋重合性化合物(a)と共重合可能な重合性化合物であり、且つ、第5工程で使用する活性光線を照射した際に、光重合開始剤が存在する時は重合するが、光重合開始剤が存在しない時には重合しないものである。この為、親水性層形成材料(II)は、本発明の第5工程で使用する活性光線によって凹部側面との接触界面(もしくは、親水性層形成材料(II)塗膜が不完全硬化塗膜である場合には、該界面及び塗膜との接触界面)以外の場所、即ち、親水性層形成材料(II)の液体中では実質的に光重合反応を起こさない特徴を有する。

【0072】親水性化合物(c)が光重合開始剤の不存在下で、本発明で使用する活性光線によって重合するものであると、光照射により、親水性層形成材料(II)中で、凹部壁面の表面に結合していない重合体の生成量が増加するため、親水性化合物(c)の利用効率が悪くなる上、親水性層形成材料(II)の交換頻度が高くなり生産性も低下するので、好ましくない。

【0073】親水性化合物(c)が光重合開始剤の存在しない状態で重合するか否かは、使用する活性光線にも依存する。本発明で使用する活性光線の波長や強度を選定することによって、親水性化合物(c)が光重合開始剤の不存在下で重合しないようにすることも可能であ

る。

【0074】親水性化合物(c)に含まれる親水基としては、例えば、ポリエチレングリコール基、ポリオキシメチレン基、水酸基、糖含有基、アミド基、ピロリドン基の如きノニオン性親水基；カルボキシル基、スルホン基、燐酸基の如きアニオン性親水基、アミノ基、アンモニウム基の如きカチオン性親水基；アミノ酸骨格を有する基や、燐酸基／アンモニウムイオン基の如き両性イオン基等が挙げられる。

【0075】勿論、親水性基は、これらの誘導体であって良く、例えば、アミノ基、アミド基、アンモニウム基、ピロリドン基のN-アルキル置換体が挙げられる。親水性化合物(c)は、分子中に単数又は複数の親水基を有するものであってよく、複数の種類の親水基を有するものであってもよい。

【0076】これらの親水性化合物(c)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレートの如き水酸基を有するモノマー；ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、

【0077】ノナエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエイコサエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシノナエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラデカエチレングリコール(メタ)アクリレート、

【0078】メトキシトリエイコサエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシノナエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール構造単位を有するモノマー；

【0079】N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-シクロプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、

N-(メタ)アクリロイルモルホリン、

【0080】N-(メタ)アクリロイルピロリジン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-メチレンビスアクリルアミド、N-メトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-1-メトキシメチルプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-(1,3-ジオキソラン-2-イル)(メタ)アクリルアミドの如きアミド基を有するモノマー；

【0081】N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-(ビスメトキシメチル)カルバミルオキシエチルメタクリレート、N-メトキシメチルカルバミルオキシエチルメタクリレートの如きアミノ基を有するモノマー；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸の如きカルボキシル基を有するモノマー；

【0082】モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートの如き燐酸基を有するモノマー；

【0083】(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの如き4級アンモニウム塩基を有するモノマー；

【0084】2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホン酸ナトリウム、(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホン酸アンモニウム、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホン酸ソーダエトキシメタクリレートの如きスルホン基を有するモノマー；

【0085】N-メタクリロイルオキシエチルカルバミル酸アスパラギン酸の如き分子中にアミノ酸骨格を有するモノマー；6-アクリロイル(1-O-)n-ブチルグルコシドの如き分子中に糖骨格を有するモノマー；これらの親水基を有する分子量500~50000の重合性オリゴマーなどが挙げられる。

【0086】親水性化合物(c)は、薄い表面親水性層を形成するためには、単官能モノマー及び／又は単官能オリゴマーを用いることが好ましい。親水性化合物(c)は単独物であっても2種類以上の混合物であってよい。親水性化合物(c)は、水又は水と有機溶剤との混合溶剤と任意の割合で相溶するものが好ましく、水と



任意の割合で相溶するものがさらに好ましい。

【0087】親水性層形成材料(II)は、親水性化合物(c)を必須の構成成分とする単独物又は混合物であり、液状の組成物である。親水性層形成材料(II)は、親水性化合物(c)以外に溶剤、界面活性剤、重合禁止剤、重合遅延剤、連鎖移動剤などを含有してもよいが、本発明で使用する活性光線に活性な光重合開始剤は実質的に含有しない。

【0088】親水性層形成材料(II)が光重合開始剤を含有すると、親水性化合物(c)が光重合開始剤の不在下で活性光線により重合するものである場合と同様の不都合が生じる。しかし、光硬化性樹脂組成物(I)硬化物からの光重合開始剤の溶出などによって、親水性層形成材料(II)に微量の光重合開始剤が含まれる場合でも、親水性層形成材料(II)中における親水性化合物(c)同士の重合速度が、光硬化性樹脂組成物(I)中の光架橋重合性化合物(a)の重合速度や、親水性化合物(c)の光硬化性組成物(I)への結合速度に比べて十分に低い場合には問題とはならない。

【0089】また、重合禁止剤や連鎖移動剤を親水性層形成材料(II)に含有させることにより、上記の不都合を減じることが可能である。親水性層形成材料(II)は、親水基結合量の制御し易さから、親水性化合物(c)と溶剤からなる溶液であることがより好ましい。溶剤は水又は水を主成分とする溶剤であることが好ましく、界面活性剤と水との混合物であることが、最も好ましい。

【0090】親水性層形成材料(II)が溶剤を含有する場合、溶液中の親水性化合物(c)の濃度は0.5~70重量%が好ましく、3~50重量%が更に好ましく、5~30重量%が最も好ましい。親水性化合物(c)の濃度が過剰に低いと、凹部壁面への親水性付与が不十分となり、また過剰に高いと、凹部壁面に結合した親水性化合物(c)重合体の厚みが過剰に厚くなり、凹部が細い溝状である場合には凹部を閉塞しがちとなる。

【0091】一般的に、親水性層形成材料(II)中の親水性化合物(c)の濃度が高くなるほど、凹部壁面の表面に固定される親水性層が厚くなるが、厚くなりすぎると微小な凹部を閉塞したり、凹部の寸法変化を生じる。親水性層形成材料(II)中の親水性化合物(c)の濃度を上記の範囲にすることで、充分な親水性を示し、且つ親水性層が過度に厚くない接液部表面を得ることができる。

【0092】親水性層形成材料(II)に添加することのできる界面活性剤は任意であり、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(商品名「ツィーン20」)、ポリオキ

シエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0093】光硬化性組成物(I)硬化塗膜の断面が表れた凹部側面に親水性層形成材料(II)を接触させる方法は任意である。接触部位は、凹部側面が含まれればよく、その他の部分と接触していてもよい。例えば光硬化性樹脂組成物(I)硬化塗膜全体に接触していてもよい。

【0094】接触方法としては、例えば、凹部への親水性層形成材料(II)の注入、親水性層形成材料(II)中への塗工物の浸漬、塗膜表面への親水性層形成材料(I)の流延又はスプレー、塗膜と親水性層形成材料(I)の泡との接触などの方法が挙げられ、これらの中でも親水性層形成材料(II)中への塗工物の浸漬が好ましい。

【0095】本発明の製造方法に於いては、第5工程として、前記接触状態下の凹部側面に活性光線を照射する。照射部位は凹部側面が含まれればよく、その他の部分も照射してもよい。例えば塗工物全体に照射してもよい。活性光線の照射によって、凹部側面の表面に、親水性化合物(c)の分子を化学的に結合させる。

【0096】親水性化合物(c)は、接液部となる凹部壁面、即ち、光硬化性組成物(I)硬化物で構成された塗膜の断面に共有結合で結合する。凹部壁面に結合した親水性化合物(c)は重合体であっても良いし、単量体が結合しているものであっても良い。

【0097】本発明の製造方法に於いては、本発明の第2工程において塗膜を完全に硬化させた場合であっても、凹部壁面に親水性化合物(c)の分子を化学的に結合させることが可能である。これは、硬化部と未硬化部の境界面には、微視的に見ると半硬化状態の層が存在し、該半硬化層には親水性化合物(c)が結合する官能基や光重合開始剤が残存しているためと推定される。

【0098】本発明の製造方法は、親水性層形成材料(II)の中では、凹部側面との接触界面(もしくは、塗膜が不完全硬化塗膜である場合には、該界面及び塗膜との接触界面)を除き親水性化合物(c)の光重合反応を実質的に起こさせないものである。これは、使用する活性光線で重合しない親水性化合物(c)を選択すること、及び親水性層形成材料(II)に光重合開始剤を含有させないことにより実現できる。

【0099】従って、親水性層形成材料(II)中の極く一部の親水性化合物(c)が凹部壁面に結合し、大部分の親水性化合物(c)は未反応のまま親水性層形成材料(II)中に残存する。よって、親水性層形成材料(II)は回収し繰り返し使用が可能である。

【0100】本発明に用いることのできる活性光線は、光硬化性樹脂組成物(I)を硬化させることが可能であって、かつ親水性化合物(c)を光重合開始剤の非存在下で重合させないものである。活性光線としては紫外

10

20

30

40

50

線、可視光、赤外光が挙げられ、これらは連続光、パルス光、レーザー光、放射光などであって良い。

【0101】これらの活性光線の中でも、重合硬化速度の点から紫外線、可視光が好ましく、紫外線が特に好ましい。紫外線の波長が短すぎると、光重合開始剤の非存在下でも、親水性層形成材料(II)中で重合性化合物(c)が単独で重合する場合が生じ、重合性化合物(c)の選定範囲を狭めることになる。

【0102】このような不都合を避けるため、活性光線は主たる波長が300nm以上であることが好ましく、350nm以上であることが更に好ましい。活性光線の代わりに電子線、エックス線、γ線等のエネルギー線を使用すると、凹部壁面に結合しない重合性化合物(c)重合体が発生し、重合性化合物(c)が無駄に消費される上、凹部壁面への結合量も減少する。照射する活性光線の強度は、1~5000mW/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、10~1000mW/cm<sup>2</sup>の範囲が特に好ましい。

【0103】本発明の製造方法で製造される微小ケミカルデバイスは、凹部の上面を解放した状態で使用してもよいし、その上にカバーを密着させて、凹部とカバーとで空洞状の構造、例えば毛細管状の流路が形成された微小ケミカルデバイスとすることも出来る。また、多孔質膜などの分離膜を凹部の上に密着させて使用してもよい。更に他の部材と積層して使用してもよい。ここで言う密着とは、使用する流体が接触面から漏洩しないような接触状態をいい、接着、粘着、融着、圧着、非接着の接触などであってよい。

【0104】カバーの密着は、本発明の製造方法に於ける第3工程と第4工程の間、又は第4工程と第5工程との間に行っても良い。即ち、この場合には凹部は空洞状となり、第4工程における凹部壁面への親水性層形成材料(II)の接触は、空洞状となった凹部の壁面への接触となる。このとき、カバーとして光架橋重合性の化合物の半硬化物を使用すると、第5工程に於いて、空洞部のカバー面の親水化や微小ケミカルデバイスへのカバーの接着を同時に行うことが出来る。

【0105】

【実施例】次に、実施例及び比較例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、本実施例中の「部」は「重量部」である。

【0106】(実施例1)〔基材の作製〕

基材[S-1](1)として、5cm×5cm×1mmのアクリル樹脂板(三菱レイヨン株式会社製の「アクリライトL」)を使用した。

【0107】〔光硬化性組成物(I)の調製〕架橋重合性化合物(a)として、1分子中に平均3個のアクリル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー(大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-426

3)〕40部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドHDDA」)60部、紫外線重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製の「イルガキュアー184」)5部、及び重合遅延剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(関東化学株式会社製)0.1部を混合して、光硬化性樹脂組成物[I-1]を調製した。

【0108】〔親水性層形成材料(II)の調製〕ジメチルアミノエチルメタクリレート四級化物(共栄社化学株式会社製の「ライトエステルDQ-75」)10部及び蒸留水90部を均一に混合して、親水性層形成材料(II-1)を得た。

【0109】〔微小ケミカルデバイスの作製〕基材[S-1](1)に、127μmのバーコーターを用いて光硬化性樹脂組成物[I-1]を塗布し、次いで、窒素雰囲気中で、非露光部の形状が幅100μm、長さ30mmであるフォトマスクを通して、図1に示した溝状の凹部(3)となる部分以外の部分に、ウシオ電機株式会社製のマルチライト200型露光装置用光源ユニットを用いて、100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を10秒間照射することにより露光した後、水道蛇口から出た流水に当てて、未照射部分の未硬化の光硬化性樹脂組成物[I-1]を除去し、硬化塗膜(2)及びその欠損部として溝状の凹部(3)を形成して、微小ケミカルデバイス[D-1]前駆体とした。

【0110】次いで、親水性層形成材料(II)を、ビベットを用いて溝状の凹部(3)内に、塗膜面へ若干溢れる程度に注入し、その状態で、前記の紫外線をフォトマスク無しで30秒間照射した後、水洗により親水性層形成材料(II)を除去し、風乾して、基材(1)上に硬化塗膜(2)及びその欠損部として溝状の凹部(3)を有する微小ケミカルデバイス[D-1]を得た。

【0111】〔通水試験〕マイクロビベットを用いて、蒸留水の液滴を微小ケミカルデバイス[D-1]の溝状凹部の一方の端に乗せると、水は自発的に溝状の凹部内を流れ、他端に達した。

【0112】〔凹部の観察〕微小ケミカルデバイス[D-1]を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、溝状の凹部(3)はその断面が矩形であり、幅が91μm、深さが85μmであった。

【0113】(比較例1)

〔微小ケミカルデバイスの作製〕微小ケミカルデバイス[D-1]前駆体に、親水性層形成材料(II)を接触させることなく、窒素雰囲気中で紫外線を照射したこと以外は実施例1と同様にして微小ケミカルデバイス[CD-1]を作製した。

【0114】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス[CD-1]を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、蒸留水は自発的に流れることはなかった。

## 【0115】(比較例2)

〔微小ケミカルデバイスの作製〕親水性層形成材料〔II-1〕の代わりに蒸留水を用いたこと以外は実施例1と同様にして微小ケミカルデバイス〔CD-2〕を作製した。

【0116】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス〔CD-2〕を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、蒸留水は自発的に流れることはなかった。

## 【0117】(実施例2)

〔微小ケミカルデバイスの作製〕光架橋重合性化合物(a)として、ポリテトラメチレングリコール(平均分子量250)マレイミドカプリエート(特開平11-124403号公報の合成例13に記載の方法によって合成した)100部、及び重合遅延剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(関東化学株式会社製)0.01部を混合して、エネルギー線硬化性の光硬化性樹脂組成物〔I-2〕を調製し、光硬化性樹脂組成物として用いたこと、及び露光時間が3秒であること以外は実施例1と同様にして微小ケミカルデバイス〔D-2〕前駆体を作製し、実施例1と同じ工程を経て、微小ケミカルデバイス〔D-2〕を作製した。

【0118】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス〔D-2〕を用いて実施例1と同様の試験を行い、実施例1と同様の結果を得た。

## 【0119】(比較例3)

〔微小ケミカルデバイスの作製〕微小ケミカルデバイス〔D-2〕前駆体に、親水性層形成材料〔II〕を接触させることなく、窒素雰囲気中で紫外線を照射したこと以外は実施例2と同様にして微小ケミカルデバイス〔CD-3〕を作製した。

【0120】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス〔CD-3〕を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、蒸留水は自発的に流れることはなかった。

## 【0121】(比較例4)

〔微小ケミカルデバイスの作製〕親水性層形成材料〔II-1〕の代わりに蒸留水を用いたこと以外は実施例1と同様にして微小ケミカルデバイス〔CD-4〕を作製した。

【0122】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス〔CD-4〕を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、蒸留水は自発的に流れることはなかった。

## 【0123】(実施例3)

〔微小ケミカルデバイスの作製〕未硬化の光硬化性樹脂組成物〔I〕の除去を、光硬化性樹脂組成物〔I-1〕を完全に溶解させる溶剤であるエタノールを洗瓶から噴出させて行ったこと以外は、実施例1と同様にして、微小ケミカルデバイス〔D-3〕を作製した。

【0124】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス〔D-3〕を用いて実施例1と同様の試験を行い、実施例1と同様の結果を得た。

## 【0125】(実施例4)

〔基材の作製〕基材〔S-1〕として用いたアクリル板の上に、ウレタンアクリレートオリゴマー(大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-4263」)20部、ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製の「R-684」)30部、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(n=8)アクリレート(東亜合成化学株式会社製の「M-114」)50部、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製の「イルガキュア-184」)2部の混合物を127 $\mu$ mのバーコーターを用いて塗布し、実施例1で用いたと同じ紫外線を10秒間照射して、表面にエネルギー線硬化性樹脂層が形成された基材〔S-4〕を作製した。

【0126】〔光硬化性組成物(I)の調製〕架橋重合性化合物(a)として、1分子中に平均3個のアクリル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー(大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-4263」)20部、ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製の「R-684」)30部、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(n=8)アクリレート(東亜合成化学株式会社製の「M-114」)50部、紫外線重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製の「イルガキュア-184」)5部、及び重合遅延剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(関東化学株式会社製)0.1部とを混合してエネルギー線硬化性の光硬化性組成物〔I-4〕を調製した。

【0127】〔溝を有する微小ケミカルデバイスの作製〕基材として基材〔S-4〕を用いたこと、及び光硬化性組成物〔I〕として光硬化性組成物〔I-4〕を使用したこと、以外は実施例1と同様にして、表面に溝状の凹部を有する微小ケミカルデバイス〔D-4〕を作製した。

【0128】〔空洞を有する微小ケミカルデバイスの作製〕厚さ200 $\mu$ mの2軸延伸ポリスチレンシート(大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-4263」)20部、ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製の「R-684」)30部、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(n=8)アクリレート(東亜合成化学株式会社製の「M-114」)50部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製の「イルガキュア-184」)2部の混合物である接着用樹脂を127 $\mu$ mのバーコーターを用いて塗布し、上記の露光に用いたと同じ紫外線を1秒間照射して流動性が無くなる程度に半硬化させ、この半硬化樹脂面を微小ケミカルデバイス〔D-4〕の凹部が形成された面に密着させた状態で

同じ紫外線を30秒間再照射してカバーを接着した。

【0129】その後、凹部とカバーとで形成された毛細管状の空洞の両端部において、カバー及び接着樹脂層にドリルにて直径0.5mmの孔を穿って流入口及び流出口を形成し、内部に毛細管状の空洞を有する微小ケミカルデバイス[D-4']を作製した。

【0130】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス[D-4']の流入口に水を滴下したところ、水は自発的に毛細管状の空洞に吸い込まれ、流出口に達した。毛細管状の空洞の表面は高い親水性であることが分かる。

【0131】

【発明の効果】本発明は、高い親水性を示し、生体物質

などの吸着が少ない接液部を有し、且つ耐水性が低下しない、マイクロ・リアクターや微小分析デバイスとして有用な微小ケミカルデバイス、及びその効率的な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で作製した微小ケミカルデバイスをその表面に垂直な方向から見た平面図の模式図である。

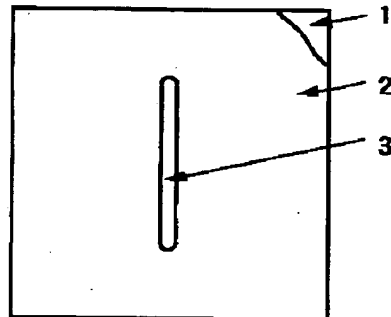
【符号の説明】

1：基材

10 2：光硬化性樹脂組成物(I)の硬化塗膜

3：凹部

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C08F 22/40		C08J 7/04	CER 4J100
C08J 7/04	CER	G01N 31/20	
G01N 31/20		37/00	101
37/00	101	C08F 290/06	
// C08F 290/06		299/02	
299/02		G01N 27/26	331G

Fターム(参考) 2G042 AA01 CA10 CB03 FA11 FB05  
HA02  
4F006 AA02 AA12 AA15 AA17 AA22  
AA31 AA33 AA34 AA35 AA36  
AA37 AA38 AA39 AA40 AB24  
AB34 AB37 AB43 BA10 BA11  
EA03  
4G075 AA13 BB05 EB21 FB12 FC20  
4J011 AA05 AC04 BA03 CA01 CA02  
CA08 QA13 QA15 QA18 QA19  
QA23 QA24 QA25 QA26 QA39  
QB05 QB15 QB16 QB20 SA06  
SA07 SA22 SA25 SA32 SA34  
SA56 SA64 SA78 SA83 UA01  
UA03 UA04 VA01 WA01 WA10  
4J027 AA03 AC03 AC04 AC06 AC09  
AE01 AG01 AJ08 BA01 BA02  
BA04 BA07 BA08 BA13 BA14  
BA15 BA16 BA17 BA19 BA23  
BA24 BA25 BA27 CB10 CC04  
CC05 CC06 CC08 CD08 CD10  
4J100 AB07P AG63P AL08P AL08Q  
AL09P AL62P AL63P AL66P  
AL67P AM17P AM21P AM24P  
AM55P AQ08P BA02P BA03P  
BA04P BA05P BA06P BA08P  
BA08Q BA14P BA15P BA16P  
BA28Q BA31P BA33P BA38P  
BA39P BA42P BA45P BA53P  
BA56P BA58P BA65P BB01P  
BC02P BC28P BC43P BC43Q  
BC45P BC73P BC79P CA01  
CA04 DA37 JA01 JA38